

ICP-MS에 의한 지하수 중의 Germanium 분석에 관한 연구

박경수 · 송승연 · 심의섭 · 김선태
한국과학기술연구원 특성분석센터
(1997. 11. 20 접수)

Determination of Germanium in Spring Waters by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Kyung Su Park, Seong Yeon Song, Ue Sup Shim and Sun Tae Kim

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received November 20, 1997)

요 약: 지하수 중의 극미량 germanium을 ICP-MS로 신속, 정확하게 분석할 수 있었으며 질량수 74를 분석하는 것이 가장 방해영향이 적음을 알 수 있었다. 지하수 중의 약 30%만이 0.1 $\mu\text{g/L}$ 이상의 germanium을 함유하였고, 유기 germanium을 포함하는 지하수의 존재도 확인하였다.

Abstract: A rapid and accurate determination method of ultra-trace amounts of germanium in spring water by ICP-MS has been developed. Mass number 74 was not only the best mass but also the smallest mass interference. Only 30% of water samples contain germanium more than 0.1 $\mu\text{g/L}$, and a few of them has organogermanium species.

Key words: Germanium, ICP-MS, Spring waters

1. 서 론

Germanium은 4a족 원소의 하나로서 원자번호 32이며 원자량이 70, 72, 73, 74 및 76인 동위원소들이 있다. Germanium은 희원소 중의 하나로서 $6.7 \times 10^{-4}\%$ 정도의 농도로 지각에 널리 분포되어 있다. 농축된 germanium의 광석은 없지만 argyrodite($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ge}_2\text{S} \cdot \text{Ge}$ 6.7%), canfieldite($\text{Ag}_8 \cdot \text{SnS}_6 \cdot \text{Ge}$ 1.8%), germanite($7\text{CuS} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2 \cdot \text{Ge}$ 8.7%), renieritel[(Cu, Fe, Ge, As) $_x\text{S}_y \cdot \text{Ge}$ 7.8%], ultrabasilite(Pb, Ag, Ge, Sb) $_x\text{S}_y \cdot \text{Ge}$ 4.0%]와 같은 광석을 처리함으로써 얻는다. 그러나 이들 germanium의 주원료로 알려진 이 광석들은 자연에서 극히 소량만이 발견될 뿐이다. Germanium은 황화물로서 발견되거나 Fe나 Cu와 같은 다른 금속의 황화물에 포함되어 이들 금속의 제련시에 부산물로 얻어진다. 또한 석탄에는 적게 포함되어 있지만 석탄 연소시의 부산물인 코크스, 석탄가스, 석탄재, 연통재(flue dust) 등에

는 많은 양의 germanium이 존재하며 특히 flue dust에는 약 2%의 germanium이 존재한다고 알려져 있다.¹

이와 같이 germanium은 희원소임에도 불구하고 반도체로서의 특성 때문에 germanium 정류기, 다이오드, 광섬유용 합성 석영의 도핑재료, 광학재료 등으로 널리 사용되고 있다. 또한 germanium은 아직까지 인체 내에서의 효능이 밝혀져 있지 않음에도 불구하고, 인체내에서 산소를 공급한다고 알려져 관심의 대상이 되어 있다. Germanium은 인체내에서 혈액을 정화시켜 암이나 고혈압 등의 난치성 성인병 치료에 효과가 있다는 임상학적인 결과들이 발표되고는 있지만²⁻⁵ 반면에 germanium의 섭취에 따른 독성에 대해서도 발표된 바 있다.^{6,7}

특히 유기 germanium은 일본에서 선풍적인 인기를 끌고 있으며, 우리 나라에서도 인삼, 영지버섯, 생강, 마늘 및 신선초 등에 germanium이 다량 존재한다고 믿는 사람들이 많다. 또한 물맛이 좋은 먹는 샘

물(생수)에는 germanium이 존재하기 때문에 몸에 좋다고 생각하여 물중의 germanium 분석을 원하는 사람도 많다.

Germanium은 이와 같이 공업적으로나 건강식품의 성분으로 인기를 끌고 있음에도 불구하고 germanium의 자원은 빈약하다. 지각의 토양 자체에 ppm수준으로 존재하기 때문에 지하수나 먹는 샘물 등에는 ppb 수준 정도의 germanium이 존재할 수 있을 뿐이다. 이로 인해 이들로부터 영양분이나 수분을 섭취하고 있는 식물체는 흡수능력에 따라 다르지만 식물체에는 germanium의 양은 극히 적을 것으로 사료된다. 그러나 약수나 강장식품 또는 약초 등의 germanium 함량에 대해 관심이 있는 사람들이 많으므로 이들 시료 중의 germanium 분석을 연구하여 계속적으로 발표하고자 한다. 극미량의 germanium을 분석하는 방법은 원자분광법이 정확도가 가장 좋으며 전열원자흡수분광법(ETAAS)⁸⁻¹³과 수소화물발생-유도결합플라즈마 방출분광법(HG-ICP-AES)^{14,15} 등이 주로 사용되어 왔다. ETAAS 방법은 극소량의 시료로도 극미량까지 분석이 가능하지만 회화과정의 낮은 온도에서도 germanium이 휘발성인 GeO나 GeS로 되어 손실을 일으키고 matrix modifier를 사용해서 분석해야만 하며⁸⁻¹³ ppt수준까지 분석하기 위해 수소화물-cold trap에 의해 분리 농축 후 분석하기도 한다.^{12,13} 또한 HG-ICP-AES는 10 ppb 정도까지는 분석이 가능하지만¹⁴ ppt수준까지 분석하기 위해 공침 분리 후 HG-ICP-AES로 분석한 예도 있다.¹⁵

수질 중의 germanium 분석 예를 들면 다음과 같다. Andreae와 Frolich Jr.에 의하면 해수, 강물 또는 수도수 등에 환원제를 가해 germanium을 수소화물로 만들어 분리하고, cold-trap에 농축시켜 ETAAS로 분석함으로써 0~7.64 ng/L 범위의 germanium을 분석하였고,¹² 같은 방법으로 Hambrick III 등은 40 ng/L까지 분석하였으며,¹³ Brindle 등은 자연수 중의 germanium을 공침 분리 후 HG-ICP-AES로 17 ng/L까지 분석하였다.¹⁵ Henshaw 등은 질량수 74인 germanium을 ICP-MS로 분석하고, 검출한계는 0.1 µg/L이라고 발표하였다.¹⁶ 相川嘉正은 ICP-MS에 의해 3.77 µg/L까지 온천수 중의 germanium을 분석했고, 일본내의 전체 온천수 중 약 30%는 germanium이 검출되지 않았다고 보고하였다.¹⁷

본 논문에서는 ICP-MS를 사용하여 예비농축 조작

Table 1. Instrumental parameters for the Elan 5000 ICP-MS

RF Power forward	1000 W
Argon flow plasma	14.9 L/min.
Nebulizer	0.95 L/min.
Auxiliary	0.90 L/min.
Cone(sampler, skimmer)	nickel
Nebulizer	Ryton cross flow
Resolution	0.8±0.1
Replicate time	100 ms
Sweeps/replicate	3
Number of replicates	5
Point across peak	1
Replicate time	900 ms

없이 ppb이하 수준까지 germanium을 분석하는 최적 조건을 확립하고 1차로 각종 수질 중의 germanium을 분석하고자 시도했다.

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

Germanium 표준용액은 Perkin-Elmer사의 multi-element standard solution을 구입하여 연속적으로 희석시켜 조제하였다. 물은 고순도의 탈염수를 사용했으며, 질산은 analytical reagent grade의 제품을 quartz sub-boiling distillator에서 정제하여 사용하였다. 시료(지하수 및 먹는 샘물)는 0.45 µm의 pore size를 갖는 membrane filter로 여과해서 미립자들을 제거한 후 여과액에 conc. HNO₃를 첨가하여 약 1% (v/v) HNO₃ 산성이 되도록 acidify한 후 사용했다.

2.2. 기 기

Perkin-Elmer Sciex Elan 5000 ICP-MS를 이용해서 germanium을 분석했으며, 작동조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Isotope의 선택

Germanium의 분석시 가장 적합한 질량수를 찾기 위해 germanium의 질량수 근처에 있는 원소들의 상대적인 자연존재비와 질량방해 성분들을 요약한 결과 Table 2와 같다.¹⁸ Table 2에서 알 수 있는 바와 같이

Table 2. Relative natural abundance and potential mass interferences

Element	Mass No.	Abundance (%)	Isobaric interference	
Zn	64	48.89	-	
	66	27.81	-	
	67	4.11	-	
	68	18.57	-	
	70	0.62	-	
	Ga	69	60.4	-
		71	39.6	-
Ge	70	20.52	⁷⁰ Zn	
	72	27.43	-	
	73	7.76	-	
	74	36.54	⁷⁴ Se	
	76	7.76	⁷⁶ Se	
	As	75	100	-
Se		74	0.87	-
	76	9.02	-	
	77	7.58	-	
	78	23.52	-	
	80	49.82	-	
	82	9.19	-	

⁷⁰Ge은 동중원소인 ⁷⁰Zn의 질량방해를 받을 수 있으므로 Ge를 아래의 식과 같이 보정하여 정량할 수 있으며 ⁷⁰Ge의 정량시에는 이와 같이 보정하는 software가 내장되어 있다.

$$I(^{70}\text{Ge})=I(70) - 0.02294 \times I(^{66}\text{Zn})$$

여기서 I(⁷⁰Ge): 질량수 70에서의 Ge의 세기

I(70): 질량수 70에서의 전체 세기

I(⁶⁶Zn): 질량수 66에서의 Zn의 세기

$$0.022294 : 0.62(^{70}\text{Zn})/27.81(^{66}\text{Zn})$$

⁷⁰Ge은 지하수와 같이 미네랄을 소량 포함하고 있는 경우에는 거의 문제가 없지만, 다량의 미네랄이 포

Table 4. Interferences from oxide and doubly charged ions

Element	Oxide and doubly charged ion
Ge 70	⁵⁴ Cr ¹⁶ O, ¹³⁹ La ²⁺ , ¹⁴⁰ Ce ²⁺ , ¹⁴¹ Pr ²⁺
Ge 72	¹⁴³ Nd ²⁺ , ¹⁴⁴ Nd ²⁺ , ¹⁴⁴ Sm ²⁺ , ¹⁴⁵ Nd ²⁺
Ge 73	¹⁴⁵ Nd ²⁺ , ¹⁴⁶ Nd ²⁺ , ¹⁴⁷ Sm ²⁺
Ge 74	¹⁴⁷ Sm ²⁺ , ¹⁴⁸ Nd ²⁺ , ¹⁴⁸ Sm ²⁺ , ¹⁴⁹ Sm ²⁺
Ge 76	¹⁵¹ Eu ²⁺ , ¹⁵² Sm ²⁺ , ¹⁵² Gd ²⁺ , ¹⁵³ Eu ²⁺

함된 수질에서는 가능한 방해 화학종들을 고려해서 분석해야만 한다. 질산, 황산, 또는 염산을 사용할 때에 확인된 화학종들을 종합하면 Table 3과 같다.

Table 3에서 확인된 화학종들은 Tan과 Horlic¹⁹의 연구결과로서 고딕으로 표시된 화학종은 같은 질량수에서 고려해야만 할 대상들이다. 본 연구에서는 황산이나 염산을 가하지 않았으므로 ³⁵Cl³⁵Cl, ⁴⁰Ar³²S, ³⁵Cl³⁷Cl, ⁴⁰Ar³³S, ³⁶Ar³⁷Cl, ⁴⁰Ar³⁴S, ³⁷Cl³⁷Cl, ⁴⁰Ar³⁶S과 같은 바탕값이 큰 화학종들은 염려하지 않아도 된다. 그러나 해수와 같은 시료나 황성분이 다량 함유된 지하수나 온천수 등의 분석에는 주의를 요한다. 또한 질산을 이용한 경우에도 질량수 70인 경우에는 ⁴⁰Ar¹⁴N¹⁶O의 생성으로 영향을 미치므로 질산을 많이 포함시켜서는 안된다. 본 연구에서는 소량의 질산으로 산성화(pH 2)시켰으므로 문제가 없었다.

또한 산화물이나 2가 이온들의 영향에 대해 연구한 Vaughan과 Horlick²⁰에 따르면(Table 4.) ⁷⁰Ge의 경우 크롬산화물이나 La, Ce, Pr이 영향을 미칠을 알 수 있으나 지하수에는 이들 희토류 원소들이나 크롬이 거의 존재하지 않으므로 문제가 없다. 그러나 희토류 성분이 수질내에 많이 존재할 때에는 주의를 요한다.

이상 질량수 70의 Ge를 분석시에는 소량의 질산으로 pH를 2정도로 유지한 때에는 Zn의 영향만이 있었다.

또한 질량수 72인 경우에는 ³⁶Ar³⁶Ar의 방해가 예

Table 3. Background species for H₂O (5% HNO₃), 5% H₂SO₄ and 5% HCl

Mass of Ge	H ₂ O (5% HNO ₃)	5% H ₂ SO ₄	5% HCl
70	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O	³⁴ S ¹⁸ O ¹⁸ O, ³⁶ S ¹⁶ O ¹⁶ O, ³⁷ S ¹⁷ O ¹⁷ O	³⁵ Cl ¹⁷ O ¹⁸ O, ³⁷ Cl ¹⁶ O ¹⁷ O
72	³⁶ Ar ³⁶ Ar	³⁴ S ³⁶ S, ³⁶ Ar ³⁴ S, ³⁸ Ar ³² S	³⁵ Cl ³⁵ Cl
		³⁶ S ¹⁸ O ¹⁸ O, ³⁶ S ³⁶ S, ³⁶ Ar ³⁶ S	³⁷ Cl ¹⁷ O ¹⁸ O, ³⁵ Cl ³⁷ Cl
73	³⁶ Ar ³⁶ Ar ¹ H	³⁸ Ar ³⁴ S, ⁴⁰ Ar ³² S	
74	³⁶ Ar ³⁸ Ar	⁴⁰ Ar ³³ S	³⁷ Cl ¹⁸ O ¹⁸ O, ³⁶ Ar ³⁷ Cl, ³⁸ Ar ³⁵ Cl
76	³⁶ Ar ⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ³⁸ Ar	³⁸ Ar ³⁶ S, ⁴⁰ Ar ³⁴ S	³⁷ Cl ³⁷ Cl
		⁴⁰ Ar ³⁶ S	

상되지만 ^{36}Ar 의 존재비가 적어(0.337%) 큰 영향을 끼치지 않으며 회토류 성분도 문제되지 않는다. 그러나 수질에 Fe와 Mn의 존재시에는 Date²¹의 보고처럼 $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$ 과 $^{55}\text{Mn}^{16}\text{O}^+\text{H}$ 의 생성으로 Ge분석에 영향을 끼친다. 그리고 질량수 73인 경우에도 ^{36}Ar 의 존재비가 적어 큰 영향은 없지만 Fe와 Mn의 방해가 예상되고 ^{73}Ge 의 존재비가 다른 질량수에 비해 적으므로 Ge분석에 이용하기 어렵다.

그리고 질량수 74인 경우에는 ^{74}Se 의 방해가 예상되며 다음과 같은 식으로 보정이 가능하다.

$$I(^{74}\text{Ge})=I(74) - 0.114776 \times I(^{77}\text{Se})$$

여기서 $I(^{74}\text{Ge})$: 질량수 74에서의 전체 세기

$I(74)$: 질량수 74에서의 전체 세기

$I(^{77}\text{Se})$: 질량수 77에서의 Se의 세기

$$0.114776 : 0.87(^{74}\text{Se})/27.81(^{77}\text{Se})$$

또한 $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ 의 존재는 가능하지만 존재비가 적어 영향이 거의 없으며 회토류 원소의 영향도 없다. 그러나 질량수 76인 경우에는 ^{76}Ge 의 존재비도 적을 뿐 아니라 $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ 의 생성으로 ^{40}Ar 의 존재비가 99.600% 이므로 큰 영향을 끼친다.

이상의 결과들을 종합할 때 수질 중에 미네랄이 많이 들어 있지 않은 경우에는 질량수 70과 74가 가장 적합함을 알 수 있고 질량수 70인 경우에는 아연을, 74인 경우에는 셀레늄을 보정해 주면 됨을 알 수 있다. 그러나 질량수 74인 경우 70인 경우보다 존재비가 훨씬 크므로 ^{74}Ge 의 세기를 측정하는 것이 가장 적합하다고 말할 수 있다. 또한 수질 중에는 아연의 존재는 항상 가능하지만 셀레늄의 존재는 희박하므로 질량수 74가 가장 적합하다. 이와 같은 선택은 Henshaw 등의 결과와도 일치한다.¹⁶

또한 ^{74}Ge 의 분석시에는 본 ICP-MS의 software인 Total Quant 기능을 활용하여 정성분석(반정량분석)을 행하여 수질 중에 존재하는 matrix들을 확인하여 예상되는 방해성분을 보정한 후 분석하였다.

3.2. 시료분석

150개의 시료들을 분석한 결과 Table 5와 같았다. 150개 시료들 중에서 약 33%만이 0.1 ppb이상 검출되었으며, 약 70% 정도는 전혀 검출되지 않았고 입수된 시료 중의 1~2개만이 ppm 수준의 Ge가 검출되었다.

Table 5. Distribution of Ge in spring waters

No. of sample	Found Ge ($\mu\text{g/L}$)
100	Not detected (D.L. < 0.1)
25	0.1~1.0
15	1.0~5.0
5	5.0~20.0
5	100~2500

그러나 이와 같이 높은 농도의 Ge를 포함하는 경우의 지하수는 거의 없으므로 ICP-MS와 ICP-AES로 시료의 전처리에 따라 분석한 결과를 종합하면 Table 6과 같다. ICP-MS와 ICP-AES로 시료의 전처리에 따라 분석한 결과는 거의 유사한 결과를 보여 주었지만, 전처리 없이 수소화물로 만들어 분석한 때(HG-ICP-AES, direct)는 아주 적은 값을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 지하수를 HNO_3 와 H_2SO_4 로 분해시킨 후 수소화물로 만들어 분석(HG-ICP-AES, after treatment)한 결과는 직접 ICP-MS나 ICP-AES로 분석한 결과와 거의 일치함을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 Table 6의 세 개의 지하수 중에는 유기 germanium 화합물이 존재한다고 볼 수 있으며, 전처리없이 HG-ICP-AES로 분석된 germanium은 무기 germanium이라고 볼 수 있다. 그 이유는 다음과 같다. 유기 germanium 화합물에서 중심에 있는 Ge는 4개의 배위수를 갖는데 물 중에는 nonionic tetrahedral hydroxide $[(\text{CH}_3)_n\text{Ge}(\text{OH})_{4-n}]$; $n=0, 1, 2, \text{ and } 3$ 의 형태로 존재한다고 알려져 있다.²² 그리고 Ge-C bond는 water나 air에 안정하다고 알려져 있다. 그러므로 안정한 유기 germanium의 Ge는 NaBH_4 용액에 의해 hydride 생성이 불가능해지므로 HG-ICP-AES(direct)법의 분석 결과는 ICP-AES(direct)와 같은 결과를 얻을 수 없는 것으로 생각된다.

Table 6. Analysis of germanium in spring water (unit: mg/L)

Sample	Analytical method			
	ICP-MS (direct)	ICP-AES (direct)	HG-ICP-AES (direct)	HG-ICP-AES (after pre-treatment)
1	0.43	0.48	0.040	0.47
2	2.51	2.72	0.220	2.62
3	0.58	0.58	0.054	0.59

Table 7. Recovery of the Ge from water

Element	Amount added ($\mu\text{g/mL}$)	Found average ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery* (%)	C.V.** (%)
Ge	3.00	2.99	99.7	2.28

*Average value of five runs. **Coefficient of variation.

3.3. Germanium의 회수율 측정

수질 중에 존재하는 germanium의 표준시료는 없다. 그러므로 증류수에 일정량의 germanium을 첨가하여 ICP-MS로 회수율을 측정함으로써 Table 7과 같이 정확도를 측정하였다. 전처리 없이 직접 분석이 가능한 ICP-MS법은 전혀 손실없이 germanium을 회수할 수 있으므로 가장 좋은 극미량의 germanium 분석법이라고 말할 수 있다.

4. 결 론

Spring water 중의 극미량 germanium은 ICP-MS로 신속, 정확하게 분석할 수 있으며 mass 74를 분석하는 것이 가장 방해 영향이 적음을 알 수 있었다. 수질들 중의 약 30%만이 0.1 $\mu\text{g/L}$ 이상 존재했으며, 무기 germanium과 유기 germanium이 공존하는 시료도 있다.

감사의 글

본 연구의 결과는 1993년도 과학기술처 출연 연구비 지원에 의한 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Alan Townshend, Encyclopedia of Analytical Science, Vol. 4, 1935-1943, Academic Press (1995).
2. 麻生久, 鈴木富士夫, 山口高弘, 林芳郎, 海老名, 卓三郎, 石田名香雄, 癌と 化學療法, 9(11), 1976-

- 1980(1982).
3. 佐藤博, 岩口孝雄, 癌と 化學療法, 6(1), 79-83(1979).
4. 田中紀章, 大井田二郎, 小野稔, 吉原久司, 米花孝文, 寺澤明夫, 山田潤一郎, 森岡榮, 方波徹也, 折田薰三, 癌と 化學療法, 11(6), 1303-1306(1984).
5. 김정래, 癌과 慢性病을 治療하는 驚異의 有機계르마늄, 성문출판사(1985).
6. N. Nagata, T. Yoneyama, K. Yanagida, K. Ushio, S. Yanagihara, O. Matsubara, and Y. Eishi, *J. Toxicological Sci.*, 10, 333-41(1985).
7. 和田攻, 長橋捷, 日本 師會雜誌, 99(11), 1929-1933(1988).
8. T. S. West and R. M. Dagnal, *Anal. Chim. Acta*, 67, 79(1973).
9. Y. Mino, N. Ota, S. Sakao, and S. Shimomura, *Chem. Pharm. Bull.*, 28(9), 2687-2691(1980).
10. R. D. Ediger, *Atomic Absorption Newsletter*, 14, 127-130(1975).
11. M. Studnicki, *Anal. Chem.*, 52, 1762-1764(1980).
12. M. O. Andreae and P. N. Froelich, Jr., *Anal. Chem.*, 53, 287-291(1981).
13. G. A. Hambrick III, P. N. Froelich, Jr., M. O. Andreae and B. L. Lewis, *Anal. Chem.*, 56, 421-424(1984).
14. M. Thompson and B. Pahlavanpour, *Anal. Chim. Acta*, 109, 251-258(1979).
15. I. D. Brindle, M. E. Brindle, Xiao-Chun Le and Hengwu Chen, *J. of Anal. Atom. Spectrometry*, 6, 129-132(1991).
16. J. M. Henshaw, E. M. Heithmar, and T. A. Hinnens, *Anal. Chem.*, 61, 335-342(1989).
17. 相川嘉正, 溫川科學, 42, 22-34(1991).
18. A. R. Date and A. L. Gray, Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, 243-244(1989).
19. S. H. Tan and G. Horlick, *Applied Spectroscopy*, 40(6), 445-460(1986).
20. M. A. Vaughan and G. Horlick, *Applied Spectroscopy*, 40(4), 434-445(1986).
21. A. R. Date, Y. Y. Cheung and M. E. Stuart, *Spectrochimica Acta*, 42B, 3-20(1987).
22. Y. Sohrin, *Anal. Chim. Acta*, 247, 1-6(1993).